

Über die Fällung des Eisens durch das Licht und grüne Wasserpflanzen

von

Hans Molisch,
w. M. k. Akad.

Aus dem pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien. Nr. 9
der zweiten Folge.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. Oktober 1910.)

I.

In meiner eben erschienenen Schrift »Die Eisenbakterien«¹ habe ich auf die große Rolle hingewiesen, die die Eisenbakterien in der Natur bezüglich der Enteisung der natürlichen Wässer spielen. Diese Bakterien, allen voran die Ockerbakterie par excellence *Chlamydothrix (Leptothrix) ochracea* Mig. und *Siderocapsa Treubii* Molisch, speichern in ihrer gallertigen Hülle Eisenoxydhydrat in so großer Menge, daß sie oft eine tiefbraune Farbe annimmt und daß die Hülle bei *Chlamydothrix* nach dem Ausschlüpfen der Bakterienzellen als braunes Röhrchen zurückbleibt. Solche Röhrchen können die stagnierenden Wässer namentlich torfiger Wiesen oft in großen Mengen als brauner, ockeriger Niederschlag erfüllen und auch zur Bildung von Raseneisen- und Sumpferzen Veranlassung geben.

Gewisse Flagellaten, wie *Anthophysa vegetans* Stein, *Phallansterium* und *Spongomonas* deponieren Eisen in ihren Gallertstielen, manche, wie *Trachelomonas*, in ihren Membranen

¹ H. Molisch, Die Eisenbakterien. Jena 1910.

und gewisse Infusorien in den von ihnen bewohnten Gallert-
röhren in beträchtlicher Menge. Abgesehen von diesen nicht
grünen Organismen gibt es einige Algen, die Eisenoxyd in
ihren Membranen oder in ihrer Gallerthülle ablagern. So enthält
Closterium oft so viel Eisenoxyd in seiner Membran, daß sie
rostbraun erscheint. Von manchen Conferven (*Psichohormium*)
wird an der Oberfläche der Membranen Eisenoxyd in ganz
erstaunlichen Mengen niedergeschlagen, indem die Conferven-
fäden sich mit mehr minder dicken Hüllen von Eisenoxyd
umgeben, die entweder auf weite Strecken fortlaufend oder
mit Unterbrechungen gleich braunen oder rostroten Gürteln
die Zellen umgeben.

Hanstein,¹ der sich mit dieser Erscheinung bei *Psicho-
hormium* beschäftigt hat, denkt sich die Sache so, daß die
kohlen säurebedürftigen Algen im Sonnenlicht das im Wasser
gelöste doppelkohlen saure Eisen oxydul aufnehmen, die Kohlen-
säure desselben entziehen und das mittels des freiwerdenden
Sauerstoffes oxydierte Eisen wieder abscheiden. »Diese Er-
klärung«, sagte ich seinerzeit,² »bedarf zwar vorderhand der
experimentellen Begründung, sie hat aber jetzt viel für sich, da
nach den Untersuchungen von Pringsheim³ und Hassak,⁴
Pflanzen tatsächlich imstande sind, einen Teil der Kohlen säure
den gelösten Alkalicarbonaten zu entziehen und zu assimilieren.
Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, daß die ober-
flächliche Abscheidung von Eisen oxyd bei *Psichohormium* und
vielleicht auch den anderen bereits oben genannten Algen mit

¹ Siehe H. Molisch, Die Pflanze in ihren Beziehungen zum Eisen.
Jena 1892, p. 19 bis 20.

² H. Molisch, l. c., p. 20.

³ N. Pringsheim, Über die Entstehung der Kalkinkrustationen an Süß-
wasserpflanzen. Pringsheim's Jahrb. f. w. Bot., XIX, p. 138.

⁴ C. Hassak, Über das Verhältnis von Pflanzen zu Bicarbonaten und
über Kalkinkrustation. Unters. aus dem bot. Institut zu Tübingen, II, p. 465.
Hiezu gesellen sich in neuerer Zeit die Arbeiten von: Nathanson, Ber. über
die Verhandl. der kgl. sächsisch. Akad. d. W., math.-phys. Kl., Bd. 59 (1907)
und U. Angelstein, Untersuchungen über die Assimilation submerser Wasser-
pflanzen. Beitr. z. Biol. d. Pflanzen. Breslau 1910. Inaug.-Diss. d. Univ.
Halle a. S. (1910).

einer Dissoziation des doppelkohlensauren Eisenoxyduls durch die Pflanze zusammenhängt und daß somit gewisse Wasserpflanzen nicht bloß befähigt wären, die für die Assimilation nötige Kohlensäure Bicarbonaten der Alkalimetalle, sondern auch denen des Eisens zu entnehmen.«

Bei meinen Versuchen, dieser Frage näherzutreten, stieß ich zunächst auf eine Tatsache, die eigentlich mit der Botanik direkt nichts zu tun hat, die aber für meine Betrachtungen und auch sonst doch von Interesse ist und die ich daher zunächst behandeln will.

II.

Über den Einfluß des Lichtes auf die Fällung gelösten Eisens.

Als ich verschiedene Experimente über die Einwirkung grüner Wasserpflanzen auf eine eventuelle Fällung von Eisenlösungen machte und bei dieser Gelegenheit auch Kontrollversuche ohne Pflanzen aufstellte, bemerkte ich zu wiederholtenmalen, daß das Licht an und für sich imstande ist, Eisen aus verschiedenen Lösungen zu fällen.

Erster Versuch. Acht zylindrische Gläser mit 250 cm^3 Inhalt wurden mit einer 0.0066prozentigen Lösung von zitronsaurem Eisenammon in destilliertem Wasser beschickt. Vier davon wurden an einem Südfenster dem direkten oder starken diffusen Licht ausgesetzt, die vier anderen standen daneben unter einem Zinnsturz im Finstern. Beginn des Versuches am 14. Juni 1910.

Nummer der Gefäße	Fällung des Eisens nach Tagen			
	1	2	4	25
Im Lichte				
1	keine	keine	sehr deutliche	sehr deutliche
2	»	»	»	»
3	»	schwache	»	»
4	»	»	»	»

Nummer der Gefäße	Fällung des Eisens nach Tagen			
	1	2	4	25
Im Finstern				
5	keine	keine	keine	keine
6	»	»	»	»
7	»	»	»	»
8	»	»	»	»

Also: Nach 25 Tagen war im Finstern noch keine Spur Eisen aus der Lösung herausgefallen, während in den belichteten Gefäßen das Eisen schon nach 2 Tagen als ein kolloidaler, rostbrauner Niederschlag herauszufallen begann.

Der Versuch wurde mehrmals wiederholt und ergab im wesentlichen dasselbe Resultat.

Ich machte mir den Einwand, daß möglicherweise das direkte Sonnenlicht eine stärkere Erwärmung der belichteten Gefäße im Gegensatz zu den verfinsterten hervorruft und daß die Fällung des Eisens vielleicht darauf zurückzuführen sei. Es wurden daher dieselben Versuche an einem Nordfenster, wo eine solche ungleiche Erwärmung wegfiel, wiederholt, der Erfolg war aber derselbe: im Lichte wurde das Eisen innerhalb einer gewissen Zeit gefällt, im Finstern nicht.

Macht man dieselben Versuche mit viel konzentrierteren Lösungen, so geht die Fällung im Lichte viel langsamer vor sich, wahrscheinlich wegen der geringeren Dissoziation der Verbindung.

Zweiter Versuch. Dasselbe Experiment wurde mit 0·0066prozentigen Lösungen von zitronsaurem Eisenkalium gemacht. Beginn am 18. Juni 1810.

Nummer der Gefäße	Fällung des Eisens nach Tagen		
	1	3	21
Im Lichte			
1	keine	sehr deutliche	sehr deutliche
2	»	»	»
3	»	»	»
4	»	»	»
Im Finstern			
5	keine	keine	keine
6	»	»	»
7	»	»	»
8	»	»	»

Der größere Teil des Eisens war also in den belichteten Gefäßen schon nach drei Tagen als brauner kolloidaler Niederschlag herausgefallen, während in den Dunkelgefäßen vom Eisen nach 21 Tagen auch nicht eine Spur niedergeschlagen war.

Dritter Versuch. Die Gefäße enthielten eine 0·0066prozentige Lösung von zitronsaurem Eisen. Die Versuchsanstellung war dieselbe wie bei den Versuchen 1 und 2.

Nummer der Gefäße	Fällung des Eisens nach Tagen			
	2	8	14	90
Im Lichte				
1	deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche
2	»	»	»	»
3	»	»	»	»
4	»	»	»	»

Nummer der Gefäße	Fällung des Eisens nach Tagen			
	2	8	14	90
Im Finstern				
5	keine	keine	keine	keine
6	»	»	»	»
7	»	»	»	»
8	»	»	»	»

Das Resultat war also im wesentlichen dasselbe wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen. Selbst nach drei Monaten war im Finstern noch keine Spur Eisen gefällt. Und als die noch klaren Lösungen sodann ans Licht gestellt wurden, fiel das Eisen nach 48 Stunden fast vollständig heraus.

Es gibt aber Eisenverbindungen, die sich unter den geschilderten Verhältnissen anders verhalten. So fällt das Eisen einer Ferrosulfat- oder Ferrobicarbonatlösung spontan heraus, gleichgültig, ob sie beleuchtet ist oder nicht. Besonders bei der letzteren erfolgt die Fällung, namentlich an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo der Sauerstoff Zutritt und die Kohlensäure entweicht, sehr rasch. Die Flüssigkeit trübt sich sehr bald und Eisenoxydhydrat setzt sich ab.

Im Gegensatz hiezu stehen andere Eisenlösungen, wie z. B. essigsaures Eisen und Eisenchlorid, die sowohl im Licht als auch im Finstern innerhalb langer Versuchsreihen (1 Monat) vollkommen klar bleiben.

Ich habe diese photochemischen Beobachtungen über die eisenfällende Wirkung des Lichtes hier mitgeteilt, weil sie an und für sich und auch im Zusammenhange mit den folgenden Versuchen nicht ohne Interesse sind und weil ich darüber in der Literatur nichts vorgefunden habe.

Ich muß jedoch bemerken, daß sie nicht ohne Analogie dastehen, wie aus Mitteilungen von Michaelis¹ hervorgeht.

¹ L. Michaelis, Über einige Eigenschaften der freien Farbbasen und Farbsäuren. In Hofmeister's Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie, Bd. VIII (1906), p. 38.

Wenn man eine sehr verdünnte Lösung von Nilblausulfat mit ein wenig Alkali versetzt, so tritt scheinbar nur ein Farbumschlag ohne Fällung ein. In Wirklichkeit zeigt sich aber die scheinbare Lösung der Base im Ultramikroskop zusammengesetzt aus zahllosen schwebenden Teilchen, die die Vorstufe der Ausflockung bedeuten. Solche scheinbare Lösungen werden als Pseudolösungen bezeichnet.

Michaelis hat nun gefunden, daß die Ausflockung der Pseudolösungen der Farbbasen durch das Licht erheblich beschleunigt wird. So kann sich eine Pseudolösung der Nilblaubase im Dunkeln sehr lange unverändert halten. Im Sonnenlicht beginnt die Flockenbildung sehr rasch, wobei sich die Flüssigkeit entfärbt. Hier zeigt sich also eine auffallende Wirkung des Lichtes auf den Suspensionszustand eines Körpers und dieser Einfluß tritt nach Michaelis bei allen Thiazinen und Oxazinen hervor.

Die von mir mitgeteilten Beobachtungen über die Fällung des Eisens durch das Licht dürften vielleicht auch für die Praxis von Interesse sein, zunächst für chemische Laboratorien, weil es sich von nun an empfehlen wird, Eisenlösungen verschiedener Art zum Zwecke ihrer längeren Erhaltung im Finstern aufzubewahren, und dann mit Rücksicht auf die zu Heilzwecken verwendeten Eisenwässer. Es ist ja seit langem bekannt, daß die im Handel befindlichen Eisenwässer keine lange Haltbarkeit besitzen, weil das in den Wässern vorkommende gelöste Eisenoxydulbicarbonat nach der Einfüllung in die Flaschen häufig als unlösliches Eisenoxydhydrat ausfällt und sich am Boden ansammelt. Solche Wässer werden dadurch sozusagen wertlos und sollten nicht mehr verkauft werden.

Über die Ursachen dieser Eisenfällung in den Heilwässern habe ich mich erst vor kurzem¹ ausführlicher geäußert, weshalb ich darauf einfach verweise. Von nun an wird man aber neben den anderen Faktoren auch den Einfluß des Lichtes dabei zu beachten haben. In historischer Beziehung möchte ich noch bemerken, daß ein Einfluß des Lichtes anderer Art auf

¹ H. Molisch, Die Eisenbakterien, I. c., p. 77.

verschiedene Eisenverbindungen schon lange bekannt war. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Tatsachen findet sich in Eder's¹ Handbuch der Photographie. So wird, um nur einige Beispiele zu nennen, hier (p. 80) erwähnt, daß eine Lösung von Eisenchlorid in Äther in einigen Minuten hinter blauem Glase die goldgelbe Farbe verliert, hinter rotem aber den ganzen Tag unverändert bleibt. Die blutrote Lösung von Eisensulfocyanid wird durch Licht allein entfärbt (p. 87). Im Jahre 1831 machte Döbereiner die Entdeckung von der Lichtempfindlichkeit des oxalsauren Eisenoxyds, welcher photochemische Prozeß für die spätere Erfindung der Cyanotypie, des Platindruckes und zahlreicher Photometer von großer Bedeutung war. Bei dieser photochemischen Wirkung wird das oxalsaure Eisenoxyd in das entsprechende Oxydul verwandelt und Oxalsäure gleichzeitig zu Kohlensäure oxydiert (p. 161). In allen diesen Fällen handelt es sich nicht um die Fällung von gelöstem Eisen in Form von kolloidaler Eisenoxydul-, beziehungsweise Eisenoxydverbindung, wie sie in meinen vorher geschilderten Experimenten und wahrscheinlich in der Natur zutage tritt.

III.

Über den Einfluß grüner Wasserpflanzen auf die Fällung gelöster Eisenverbindungen.

Die Feststellung der Tatsache, daß das Licht an und für sich das Eisen gewisser gelöster Eisenverbindungen zu fällen vermag, läßt natürlich auch die Möglichkeit offen, daß nebenbei auch die grüne Wasserpflanze an der Fällung sich beteiligen kann. Um darüber ins klare zu kommen, wurden diese Versuche zunächst mit *Elodea* in ihrer Einwirkung auf verschiedene Eisenverbindungen gemacht, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Versuche mit Ferrobicarbonat.

Zylindrische Glasgefäße von etwa 250 cm^3 Inhalt wurden mit einer Lösung von Ferrobicarbonat beschickt, die durch

¹ J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie. 2. Auflage, 1892, 1. Teil.

Einleiten von reiner Kohlensäure in destilliertes Wasser, worin sich reduziertes Eisen befand, gewonnen war. Die eben aus dem Freien geholten *Elodea*-Sprosse wurden in destilliertem Wasser abgespült, dann in ebensolches Wasser eingelegt und durch dieses wurde so lange reine Kohlensäure durchgeleitet, bis aller auf der Oberfläche der Sprosse vorhandene kohlensaure Kalk aufgelöst worden war. Diese abermals mit destilliertem Wasser abgespülten Sprosse kamen nun in die Ferrobicarbonatlösung. Die Beseitigung des kohlensauren Kalkes hatte den Zweck, eine Fällung des Eisens durch den Kalk zu vermeiden. Im ganzen wurden zehn Gefäße mit der Eisenlösung und mit je sechs etwa 5 bis 10 *cm* langen *Elodea*-Sprossen versehen. Die Hälfte der so adjustierten Gefäße stellte ich an ein Südfenster ins Licht, die andere daneben ins Finstere unter Dunkelstürze. Überdies habe ich Kontrollgefäße mit derselben Lösung, aber ohne Sprosse, ins Licht und ins Finstere gestellt, obwohl wir bereits wissen, daß gelöstes Ferrobicarbonat spontan auch ohne Sprosse und Licht Eisenoxydhydrat liefert.

Schon nach einer halben bis einer Stunde tritt in allen Gefäßen, gleichgültig, ob beleuchtet oder verfinstert, Eisenoxydhydrat auf, zunächst an der Oberfläche der Flüssigkeit, wo sich allmählich eine tiefbraune geschlossene Haut bildet, dann immer tiefer. Aber abgesehen davon, zeigt sich nach ein bis zwei Tagen und auch später nach Wochen ein auffallender Unterschied zwischen den Licht- und Dunkelpflanzen. Die Blätter der belichteten Sprosse sind nämlich oberseits mit einem tiefbraunen Belag von Eisenoxydhydrat bedeckt, sind daher rostrot gefärbt, während die dem Lichte entzogenen Blätter nur wenig Eisenoxydhydrat an ihrer Oberfläche führen und daher noch ihre grüne Farbe deutlich erkennen lassen. Die belichteten Blätter haben das Eisenoxyd zum großen Teil aufgelagert in Form von geschlossenen rostroten Krusten oder Häuten, die sich inselartig ablösen können. Überdies kommt aber das Eisen als braune Oxydverbindung in den Zellhäuten vor, besonders in den Randpartien des Blattes. Das Eisen ist hier oft so stark gespeichert, daß die Zellwände ganz braun erscheinen. Diese in der Membran vor sich gehende Eiseneinlagerung findet auch im Finstern statt, die Fällung des

Eisenoxys auf den Blättern erfährt im Lichte, wie der bloße Anblick lehrt, eine Begünstigung.

Worauf ist nun die Begünstigung der Fällung des Eisens im Lichte zurückzuführen?

Man könnte zunächst daran denken, daß die Beleuchtung im direkten Sonnenlicht und die daraus resultierende stärkere Erwärmung die Ursache davon ist. Es soll nicht bestritten werden, daß die stärkere Erwärmung der Lichtgefäße auf die Fällung des Eisens auch einen Einfluß haben kann, allein da der Unterschied in der Inkrustation mit Eisenoxys bei Licht- und Dunkelgefäßen auch im diffusen Licht an einem Nordfenster zu sehen ist, so kann die ungleiche Erwärmung nicht von ausschlaggebender Bedeutung bei der Fällung des Eisens sein.

Die Erscheinung der stärkeren Inkrustation im Lichte wird uns aber sofort verständlich, wenn wir uns erinnern, daß submerse Wasserpflanzen im Lichte das Wasser alkalisch machen. Schon Klebs¹ hat die Beobachtung gemacht, daß im Licht assimilierende *Zygnema* Alkali ausscheiden und daß dann die Flüssigkeit, wenn man etwas Phenolphthaleinlösung hinzufügt, eine starke Rötung annimmt. Später hat Hassak für *Elodea*- und *Ceratophyllum*-Pflanzen dasselbe nachgewiesen und die Rötung der Phenolphthaleinlösung auf die Ausscheidung eines Alkalis zurückgeführt. Er machte auch im Anschluß an Klebs (l. c.) folgendes Experiment. Exemplare von *Chara* und *Oedogonium* wurden durch abwechselndes Eintauchen in 0·25prozentige Lösungen von zitronsaurem Eisenoxys und von gelbem Blutlaugensalz mit Berlinerblau gefärbt, das die Zellwände der Pflanzen so gleichmäßig und stark tingierte, daß die Pflanzen rein blau gefärbt erschienen. Wurden nun die also vorbehandelten Pflanzen im Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt, so ging nach sechs Stunden die blaue Farbe in das normale Grün über und die Zellwände erwiesen sich als farblos. Auch diese Erscheinung läßt sich durch die Alkaliausscheidung

¹ E. Klebs, Über die Organisation der Gallerte bei einigen Algen und Flagellaten. Untersuchungen aus dem bot. Institut zu Tübingen, II. Bd., 1886 bis 1888, p. 340.

im Sonnenlicht und die hierdurch hervorgerufene Zersetzung des Berlinerblaus zurückführen.

Es ist bisher nicht bekannt, ob die Fähigkeit, Phenolphthaleinlösungen im Sonnenlichte zu röten, eine bei phanerogamen Wasserpflanzen allgemeiner verbreitete Erscheinung ist oder ob sie nur den wenigen genannten Arten zukommt. Ich habe auch über diese Frage Erfahrungen gesammelt und eine größere Anzahl von unseren gewöhnlichen submersen oder halbsubmersen Wasserpflanzen geprüft. Es waren die folgenden: 1. *Potamogeton lucens*, 2. *P. natans*, 3. *P. perfoliatus*, 4. *P. crispus*, 5. *Ceratophyllum demersum*, 6. *Stratiotes aloides*, 7. *Myriophyllum verticillatum*, 8. *Vallisneria spiralis*, 9. *Elodea canadensis*, 10. *Riccia fluitans*, 11. *Ranunculus aquatilis*, 12. *Chara* sp., 13. *Polygonum amphibium*, 14. *Hydrocharis morsus ranae*, 15. *Utricularia* sp., 16. *Lemna polyrhiza*, 17. *Veronica Beccabunga*.

Bei den zwölf zuerst Genannten stellte sich die Rötung ein, bei den fünf folgenden nicht. Ganz besonders starke Rötung erfolgte, und zwar oft schon nach einer Viertel- bis einer halben Stunde im direkten Sonnenlicht bei *Elodea*, *Vallisneria*, *Stratiotes* und *Potamogeton perfoliatus*, bei den anderen war die Rötung schwach. Ob den unter 12 bis 16 angeführten Arten die Fähigkeit, Phenolphthaleinlösung zu röten, überhaupt abgeht, wage ich nicht zu behaupten, obwohl sie in meinen mehrmals wiederholten Versuchen nicht eintrat. Jedenfalls finden sich graduelle Unterschiede bei den einzelnen Arten.

Beachtenswert ist, daß die Pflanzen, die Phenolphthaleinlösung röten, auch kohlen sauren Kalk an ihrer Oberfläche niederschlagen, ohne daß man gerade eine strenge Proportionalität zwischen Inkrustation und Rötungsvermögen feststellen kann. So rötete *Elodea* Phenolphthalein viel stärker als *Ceratophyllum*, obwohl doch diese sich anscheinend stärker mit kohlen saurem Kalk inkrustiert als jene. Wahrscheinlich kommen neben der Alkaliausscheidung noch die spezifische Assimilationsenergie und andere Faktoren in Betracht. Je intensiver das Sonnenlicht, desto deutlicher ist die Reaktion, bei trübem Himmel unterbleibt sie namentlich bei schwach rötenden

Arten oft ganz. Der Grad der Rötung ist so von der Intensität des Lichtes abhängig, daß man aus der Stärke der Rötung beiläufig einen Schluß auf die jeweilig herrschende Lichtintensität ziehen kann. In der Nacht verschwindet die bei Tag eingetretene Rötung, offenbar weil die atmenden Pflanzen Kohlensäure ausscheiden und das Alkali neutralisieren. Nach und nach wird, da die Pflanzen sich in der Phenolphthaleinlösung nicht unter ganz normalen Bedingungen befinden, die Rötung im Lichte immer schwächer, sie kann bei manchen Gewächsen schon nach einigen Tagen ausbleiben.

Nach dem Gesagten dürfen wir den Schluß ziehen, daß die Ausscheidung von Alkali durch *Elodea* und andere Wasserpflanzen in unseren Eisenversuchen die Ursache der vermehrten Eisenabscheidung ist. Das Alkali wird zunächst die Bildung von Eisenoxydulhydrat bewirken und der im Wasser absorbierte sowie besonders der bei der Kohlensäureassimilation im Licht entstehende Sauerstoff besorgen dann die Oxydation zu Eisenoxydhydrat.

Da, wie oben bemerkt, das Ferrobicarbonat schon spontan, also ohne Sprosse und Licht sich zu Eisenoxydhydrat umsetzt und als solches ausfällt, so wird der Beobachter vielleicht bei der bisherigen Versuchsanstellung im Zweifel bleiben, ob die grüne belichtete Pflanze die Fällung des Eisens begünstigt. Ich möchte daher noch drei Versuche hier anführen, aus denen dies viel deutlicher hervorgeht.

Erster Versuch. Ich sagte vorhin (p. 966/967), daß *Elodea*-Sprosse, wenn sie in Ferrobicarbonatlösung im Finstern und im Licht aufgestellt werden, sich in beiden Fällen mit Eisenoxydhydrat bedecken, aber im Lichte mit größeren Mengen, so daß die Blätter von dem direkt auf dem Blatte abgeschiedenen oder von dem außerhalb der Pflanze in der Flüssigkeit ausfallenden und nun auf die Blätter niedersinkenden Eisenoxydhydrat tief rostbraun erscheinen, während die Finsterpflanzen relativ grün bleiben. Bringt man nun nach einigen Tagen, wenn sich das Eisenoxydhydrat abgesetzt und die Flüssigkeit geklärt hat, die Dunkelgefäße ans Licht, so wird durch die nun wieder Alkali und Sauerstoff abscheidenden Blätter alsbald wieder

Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und nach wenigen Stunden erscheinen auch diese Blätter tief rostbraun.

Zweiter Versuch. Ich nehme eine Glas-U-Röhre, deren jeder Schenkel 25 *cm* lang und 3 *cm* breit ist, fülle beide Schenkel mit Ferrobicarbonatlösung im destillierten Wasser und gebe in den einen Schenkel etwa 15 *Elodea*-Sprosse von 10 *cm* Länge, nachdem sie vorher von dem inkrustierenden Kalkcarbonat in der bereits angegebenen Weise befreit worden waren. Der andere Schenkel dient als Kontrolle. Wird das Ganze nun ins direkte Sonnenlicht gestellt, so zeigt der mit den Sprossen versehene Schenkel viel früher die Eisenoxydhydratfällung an als der von Pflanzen freie. Der Farbenunterschied ist namentlich in den ersten Stunden in die Augen springend. Später verschwindet er.

Dritter Versuch. Wenn tatsächlich, wie ich oben (p. 969) auseinandergesetzt habe, von *Elodea* Alkali im Licht abgeschieden wird, dann müßte ja das Wasser, das längere Zeit mit belichteter *Elodea* in Berührung war, die Fähigkeit erhalten, doppeltkohlensaures Eisenoxydul rascher zu fällen als gewöhnliches destilliertes Wasser oder destilliertes Wasser, das mit *Elodea* im Finstern in Berührung war. Dies ist nun tatsächlich der Fall.

Drei Glasgefäße (*A*, *B*, *C*) von je 250 *cm*³ Inhalt wurden mit Ferrobicarbonatlösung in destilliertem Wasser beschickt.

A wurde mit destilliertem Wasser vollgefüllt.

B wurde mit destilliertem Wasser vollgefüllt, das aus einem gleich großen Gefäße stammte, 10 *Elodea*-Sprosse enthielt und durch 4 Stunden im direkten Sonnenlicht stand.

C wurde mit destilliertem Wasser vollgefüllt von derselben Art wie bei *B*, doch stand das Gefäß mit den Sprossen vorher im Finstern.

Das Ergebnis war meinen Erwartungen ganz entsprechend. In *B* erschien der Niederschlag von Eisenoxydhydrat viel rascher als in *A* und *C*. Der Unterschied war auffallend, glich sich aber nach mehreren Stunden mehr und mehr aus, da ja das Eisen auch spontan herausfällt, nur viel langsamer. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß durch belichtete

Elodea-Sprosse die Fällung des Eisens in Ferrobicarbonatlösungen beschleunigt wird.

Ich füge hinzu, daß die drei zuletzt geschilderten Versuche auch sehr gut mit *Stratiotes aloides* und *Vallisneria spiralis* gelingen.

Während also die Erscheinung der begünstigten Fällung des Eisens im Lichte durch Wasserpflanzen eine befriedigende Erklärung findet, geben die vorstehenden Versuche keine Antwort auf die Frage, ob die *Elodea* die Kohlensäure auch dem Eisenbicarbonat entnehmen und bei der Assimilation verwerten kann. Ich hoffte anfangs, diese Frage gleichfalls lösen zu können, allein dies war nicht möglich, weil das kohlen saure Eisenoxydul, abgesehen davon, daß es ein sehr labiler Körper ist, nur durch reichlich vorhandene Kohlensäure in Lösung erhalten wird und man daher in der unangenehmen Zwangslage ist, der Pflanze nicht bloß das Ferrobicarbonat, sondern auch gleichzeitig die Kohlensäure bieten zu müssen. Es läßt sich daher nicht dartun, ob freie oder gebundene Kohlensäure oder ob beide assimiliert werden. Da nach den Untersuchungen von Angelstein¹ die submersen Wasserpflanzen die Kohlensäure der Bicarbonate (Natrium- und Kaliumbicarbonat) bei der Kohlensäureassimilation nicht nur gelegentlich, sondern hauptsächlich verwerten, so ist es ja nicht ganz unwahrscheinlich, daß diese Gewächse auch dem in der Natur so häufig vorkommenden Ferrobicarbonat die Kohlensäure entziehen könnten.

Im folgenden soll nun auseinandergesetzt werden, wie sich *Elodea* gegenüber anderen Eisenverbindungen verhält, ob diese gefällt werden oder nicht.

Versuche mit essigsauerm Eisen.

Die Lösung enthielt 0·0066% dieser Verbindung im destillierten Wasser. Sonst war die Versuchsanstellung im wesentlichen wie vorher und dasselbe gilt auch von den folgenden Versuchen mit anderen Eisenverbindungen. Alles andere ergibt sich aus der Tabelle. Beginn des Versuches am 20. September 1910.

¹ Angelstein, L. c., p. 36 des Sonderabdruckes.

Nummer des Gefäßes	Fällung des Eisens nach Tagen						
	2	3	4	6	8	14	
Im Lichte							
1	mit <i>Elodea</i>	sehr deutliche » keine	sehr deutliche » keine	sehr deutliche » keine	sehr deutliche » keine	sehr deutliche » keine	sehr deutliche » keine
2	»	»	»	»	»	»	»
3	ohne <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Im Finstern							
4	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	sehr deutliche keine	sehr deutliche keine	sehr deutliche keine
5	»	»	»	»	»	»	»
6	ohne <i>Elodea</i>	»	»	»	»	»	»

Ergebnis: Die belichteten Sprosse begünstigen die Ausfällung des gelösten Eisens.

Versuche mit zitronsaurem Eisenammon.

Nummer des Gefäßes		Fällung des Eisens nach Tagen				
		2	3	5	8	14
Im Lichte						
1	mit <i>Elodea</i>	deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche
2	mit <i>Elodea</i>	keine	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche
3	ohne <i>Elodea</i>	keine	keine	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche
Im Finstern						
4	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine	sehr schwach
5	mit <i>Elodea</i>	»	»	»	»	sehr schwach
6	ohne <i>Elodea</i>	»	»	»	»	keine

Ergebnis: Das Licht bringt an und für sich schon eine Fällung des Eisens hervor, aber durch gleichzeitig vorhandene Sprosse wird die Fällung im Lichte begünstigt.

Versuche mit Eisenchlorid.

Nummer des Gefäßes		Fällung des Eisens nach Tagen			
		5	7	10	12
Im Lichte					
1	mit <i>Elodea</i>	deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche	sehr deutliche
2	»	schwache	sehr deutliche	sehr deutliche	» »
3	ohne <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	schwache

Nummer des Gefäßes	Fällung des Eisens nach Tagen				
	5	7	10	12	
Im Finstern					
4	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine
5	»	»	»	»	»
6	ohne <i>Elodea</i>	»	»	»	»

Ergebnis: Die Sprosse begünstigen im Lichte die Fällung.

Versuche mit Ferrosulfat.

Nummer des Gefäßes	Fällung des Eisens nach Tagen						
	2	3	4	5	11	16	
Im Lichte							
1	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine	keine	keine
2	mit <i>Elodea</i>	»	»	»	»	»	»
3	ohne <i>Elodea</i>	»	»	schwache	deutliche	deutliche	deutliche
Im Finstern							
4	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine	keine	keine
5	mit <i>Elodea</i>	»	»	»	»	»	»
6	ohne <i>Elodea</i>	»	»	»	schwache	schwache	schwache

Ergebnis: Die Fällung des Eisens außerhalb der Pflanze unterbleibt, weil das Eisen in den Membranen gespeichert und der Lösung entzogen wird. In den Gefäßen ohne Pflanzen fällt das Eisen spontan heraus. (Vgl. p. 964.)

Versuche mit äpfelsaurem Eisen.

Nummer des Gefäßes		Fällung des Eisens nach Tagen			
		3	5	11	21
Im Lichte					
1	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine
2	>	>	>	>	>
3	ohne <i>Elodea</i>	deutliche	deutliche	deutliche	deutliche
Im Finstern					
4	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine	keine
5	>	>	>	>	>
6	ohne <i>Elodea</i>	>	>	>	>
Ergebnis: Wie vorher.					

Versuche mit weinsaurem Eisen.

Nummer des Gefäßes		Fällung des Eisens nach Tagen		
		4	8	14
Im Lichte				
1	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine
2	>	>	>	>
3	ohne <i>Elodea</i>	deutliche	deutliche	deutliche

Nummer des Gefäßes		Fällung des Eisens nach Tagen		
		4	8	14
Im Finstern				
4	mit <i>Elodea</i>	keine	keine	keine
5	>	>	>	>
6	ohne <i>Elodea</i>	>	>	>

Ergebnis: Wie vorher. Außerdem zeigt sich, daß das Licht an und für sich fällend auf das Eisen wirkt.

Wie aus den vorhergehenden Versuchen, die selbstverständlich alle mehrmals wiederholt wurden, hervorgeht, ergeben diese bei Anwendung verschiedener Eisenverbindungen ungleiche Resultate. Bei gewissen, wie z. B. bei essigsauerm und zitronsaurem Eisen, begünstigen belichtete *Elodea*-Sprosse die Fällung außerhalb der Pflanze und bei Ferrosulfat und Eisenmalat macht es den Eindruck, als ob die Fällung des Eisens außerhalb der Pflanze gehemmt würde. Das letztere erklärt sich daraus, daß die Sprosse mit großer Gier das Eisen aufnehmen und in ihrer Membran als braune Eisenoxydverbindung speichern. Namentlich sind es die Randzellen der Blätter, die in ihren Membranen so viel Eisen ablagern, daß sie ganz braun erscheinen. Wenn man Kulturen in Eisenlösungen mit und ohne Sprosse auf Eisen mittels der Ferrocyankaliumprobe prüft, so zeigt sich, daß die Kulturflüssigkeit ohne Sprosse intensive Blaufärbung gibt, während die mit Sprossen versehene Kulturflüssigkeit keine oder nur äußerst schwache Reaktion zeigt, da das Eisen von den Blättern aufgenommen und größtenteils in den Zellhäuten aufgestapelt wurde.

Es wird also das Eisen hier auch gefällt, aber nicht außerhalb, sondern innerhalb der Pflanze, d. h. in ihren Membranen. Die Pflanze reißt das Eisen aus sehr verdünnten Lösungen so vollständig an sich, daß es gar nicht zu einer Fällung außerhalb der Pflanze kommen kann.

Daß bei gewissen Eisenverbindungen das Eisen im Lichte von Sprossen außerhalb der Pflanze gefällt wird, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß von der Pflanze im Licht Alkali ausgeschieden wird.

Es wurde schon erwähnt, daß *Elodea* — und dasselbe gilt auch von vielen anderen Wasserpflanzen — bei Darbietung von Eisenlösungen in ihrer Membran Eisen in Form von braunem Eisenoxyd einlagert. Dies geschieht sowohl im Lichte wie im Finstern. Diese vom Licht also unabhängige Einlagerung des Eisens erscheint in der Membran der einzelnen Zelle nicht besonders lokalisiert.

Neben dieser Art der Eiseneinlagerung gibt es aber noch eine andere, vom Lichte streng abhängige, die auf die Außenmembranen der Oberhaut beschränkt bleibt.

Ich kann mich bezüglich dieser letzteren Einlagerung kurz fassen, da es sich hier um eine Fällung des Eisens handelt, wie ich sie vor kurzem für das Mangan unter ganz analogen Verhältnissen ausführlich beschrieben habe.¹

Bringt man z. B. *Elodea canadensis*-Sprosse in eine 0.1 prozentige Lösung von Manganchlorid in Flußwasser und stellt das Ganze in starkes diffuses Sonnenlicht, so tritt schon nach mehreren Tagen, bei sehr starkem Licht auch früher, an den Blättern eine bräunliche Färbung auf. Bei der Untersuchung unterm Mikroskop ergibt sich, daß die nach außen liegenden Membranen der Epidermiszellen der Blattoberseite durch eingelagertes Manganoxyd hellbraun gefärbt sind. Nach und nach kann das Blatt infolgedessen eine intensiv braune Färbung annehmen, so zwar, daß ein Uneingeweihter zunächst im Zweifel sein könnte, ob man es wirklich mit *Elodea canadensis* oder mit einer neuen braunen Art oder Farbenvarietät zu tun hat. Das Interessanteste dabei ist, daß sich diese Einlagerung nur im Lichte vollzieht und im Finstern unterbleibt.

¹ H. Molisch, Über lokale Membranfärbung durch Manganverbindungen bei einigen Wasserpflanzen. Diese Sitzungsberichte, CXVIII. Bd., Abt. I, p. 1427 bis 1439.

Bei meinem Studium über die Fällung des Eisens hat sich nun herausgestellt, daß auch das Eisen unter Intervention des Lichtes in der Außenmembran der Epidermis eingelagert werden kann. Die Fig. 1 bis 3 geben davon eine deutliche Vorstellung. Fig. 1 stellt die obere Epidermis eines Blattes von *Elodea canadensis* dar, das durch 14 Tage hindurch in einer sehr verdünnten (0·0066prozentigen) Lösung von Eisensulfat (in destilliertem Wasser) der Junisonne ausgesetzt war.

Man sieht, daß das braune Eisenoxyd hauptsächlich in Form eines Kreises oder einer elliptischen Figur eingelagert wird. Sie zeigt nicht selten eine konzentrische Schichtung, wie dies z. B. in der Zelle *a* der Fig. 1 zu sehen ist, und erscheint infolgedessen zwei- bis sechsfach konturiert. Namentlich die Zellen in der Nähe der Mittelrippe des Blattes zeigen die geschilderten Verhältnisse sehr schön, während die Zellen der Mittelrippe (*m*, Fig. 1 und 3) selbst entweder ganz oder fast ganz von der Einlagerung verschont bleiben, ganz so wie bei der Manganeinlagerung. Auch am Querschnitt des Blattes (Fig. 2) kommt die Einlagerung der Außenwände der Epidermis zum Ausdruck, die beiden dunkleren Stellen *p* und *p*₁ entsprechen dem Querschnitt der elliptischen Figur der Flächenansicht.

Es besteht nach dem Gesagten zwischen der von mir früher (l. c. p. 978) geschilderten Manganeinlagerung und der Eiseneinlagerung eine unverkennbare Analogie, denn die Ursachen dürften für beide Fälle die gleichen sein. Immerhin finden sich bezüglich der Mangan- und der Eiseneinlagerung einige, wenn auch unwesentliche Unterschiede. Die braune Manganfärbung fehlt der Epidermis der Blattunterseite häufig völlig. Wenn es überhaupt hier eingelagert wird, so geschieht dies erst nach langer Zeit. Die Eiseneinlagerung hingegen erfolgt an der unteren Epidermis ungefähr zur selben Zeit wie in der oberen.

Ein anderer Unterschied besteht darin, daß durch die Einlagerung des Mangans eine mehr gleichmäßige Braunfärbung der Membran zustandekommt, während sich die Eiseneinlagerung häufig in Form einer rostbraunen Kreis- oder

Ellipsenfigur kundgibt. Überdies gelingt die Manganeinlagerung viel sicherer als die Eisenspeicherung, letztere erfordert besonders gutes Licht, wie es im Sommer zur Verfügung steht.

Die eben beschriebene, vom Licht abhängige Eiseneinlagerung habe ich auch zweimal bei *Elodea* beobachtet, die im Freien (bei Prag und bei Wien) wuchs. Ich konnte sie auch in sehr verdünnten Lösungen von Eisenchlorid und Eisenbicarbonat erzielen, besonders in der Umgebung der Mittelrippe. Hingegen blieb die Eiseneinlagerung in zitronsaurem Eisenammon und salpetersaurem Eisen aus, es wäre aber möglich, daß sie auch in diesen Eisensalzen zutage tritt, wenn man die Konzentrationsgrade der Lösungen mehr variieren würde, als ich dies tat. In Eisensulfat trat die Eisenspeicherung auch bei *Potamogeton crispus* auf.

In meinem Buche »Die Eisenbakterien« habe ich gezeigt, daß die Eisenbakterien sich bei der Bildung von Rasen- und Sumpferzen beteiligen können, ja, daß die genannten Erze in manchen Fällen sich ganz oder größtenteils aus den Scheiden von gewissen Eisenbakterien aufbauen. Gleichzeitig habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß grüne, submers lebende Wasserpflanzen dadurch, daß sie im Lichte bei der Kohlensäureassimilation Alkali ausscheiden, das gelöste Eisen niederschlagen, zur Bildung ockeriger Niederschläge beitragen und damit Material für die Rasenerze liefern.¹ »Die Ursache der Eisenfällung in einer an der Luft stehenden Lösung kann sehr verschiedene Ursachen haben. Sie kann veranlaßt werden durch Berührung mit dem Luftsauerstoff, durch das Entweichen der absorbierten Kohlensäure, durch den Verbrauch der Kohlensäure infolge des Assimilationsprozesses, durch den bei der Assimilation entbundenen Sauerstoff, wenn Eisenoxydulverbindungen vorhanden sind und diese oxydiert werden, und endlich durch die Ausscheidung von Alkali von seiten der im

¹ H. Molisch, Die Eisenbakterien, l. c., p. 67.

Lichte assimilierenden Wasserpflanzen. Dieser letzte Faktor spielt vielleicht in der Natur eine wichtige Rolle, denn die in den Teichen, Tümpeln, Kanälen, Rinnsalen und Sümpfen submers lebenden Wasserpflanzen, von den Algen aufwärts bis zu den Phanerogamen, erhöhen im Lichte ständig die Alkaleszenz des Wassers und fördern hierdurch wahrscheinlich die Fällung des Eisens.«

Nach meinen hier mitgeteilten Versuchen mit verschiedenen Eisenverbindungen hat sich diese Vermutung tatsächlich bezüglich gewisser Eisensalze als richtig erwiesen, denn neben den genannten Faktoren, zu denen sich nun auch das Licht gesellt, kann auch die belichtete Wasserpflanze dadurch, daß sie Alkali ausscheidet, das Wasser alkalisch macht und gleichzeitig Sauerstoff entbindet, das Eisen in unlösliche Form, in Eisenoxydhydrat, überführen. Diese außerhalb der Pflanze auftretenden Ockerniederschläge werden für die Rasenerze ebenso Material liefern können wie die Eisenbakterien selbst.

In eisenhaltigen Wässern kommt daher den untergetaucht lebenden grünen Wasserpflanzen — sei es, daß sie Eisen in ihren Membranen speichern, sei es, daß sie Eisen im Wasser fällen — bezüglich der Enteisenung der Wässer ebenso wie den Eisenbakterien eine gewisse Rolle zu, in analoger Weise, wie es für die Niederschlagung des Kalkes durch gewisse Tiere und Pflanzen in der Natur schon seit langem bekannt ist.

IV.

Zusammenfassung.

1. Das Licht vermag das Eisen gewisser verdünnter Eisenlösungen zu fällen. Wird z. B. eine verdünnte Lösung (0·0066%) von zitronsaurem Eisenammon oder von zitronsaurem Eisenkalium oder von zitronsaurem Eisen belichtet und unbelichtet aufgestellt, so wird das Eisen innerhalb einer gewissen Versuchszeit nur im Lichte gefällt.

Aber nicht alle Eisenverbindungen verhalten sich derart. So fällt das Eisen einer Ferrosulfat- oder Ferrobicarbonat-

lösung spontan heraus, gleichgültig, ob sie beleuchtet ist oder nicht. Andere Eisenlösungen, wie essigsäures Eisen und Eisenchlorid, bleiben sowohl im Lichte als im Finstern während langer Versuchszeiten vollkommen klar.

2. Aber nicht bloß das Licht an und für sich, sondern auch die grüne, submers lebende Wasserpflanze kann im Lichte Einfluß nehmen auf die Fällung gelösten Eisens. Viele grüne Wasserpflanzen scheiden im Lichte Alkali aus und dieses Alkali begünstigt, unterstützt von dem oxydierenden Einfluß des bei der Kohlensäureassimilation entbundenen Sauerstoffes, die Fällung von Eisenoxyd außerhalb der Pflanze, so bei Ferrobicarbonat, essigsäurem Eisen und zitronsaurem Eisen.

Bei Ferrosulfat und Eisenmalat macht es den Eindruck, als ob die Fällung des Eisens außerhalb der Pflanze gehemmt würde. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, daß *Elodea*-Sprosse mit großer Gier das Eisen in ihre Membranen aufnehmen und hier als braune Eisenoxydverbindung in so großen Mengen speichern, daß eben kein Eisen mehr zur Fällung außerhalb der Pflanze übrig bleibt.

3. Eisen kann in der Membran als Oxydform im Lichte und im Finstern gespeichert werden. Neben dieser vom Lichte unabhängigen Membraneisenspeicherung gibt es aber noch eine vom Lichte abhängige, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie auf die Außenmembran der Oberhaut beschränkt ist. Das Eisen wird hier besonders in der Nähe der Mittelrippe des *Elodea*-Blattes, aber fast niemals auf dieser selbst in der Membran der Epidermiszellen in Form einer rostbraunen kreisförmigen oder elliptischen Figur eingelagert, ganz ähnlich wie dies der Verfasser jüngst bei verschiedenen Wasserpflanzen für Manganoxydeinlagerungen beschrieben hat.

4. Die Fähigkeit submerser grüner Wasserpflanzen, die Fällung gelösten Eisens hervorzurufen, spielt in der Natur in eisenhaltigen Wässern eine gewisse Rolle, weil die Wasserpflanzen ebenso wie die Eisenbakterien hierdurch zur Enteisenung der Wässer beitragen und ebenso wie diese durch

die Ockerbildung Material für die Bildung von Rasenerzen schaffen.

5. Wie bereits bemerkt, scheiden viele Wasserpflanzen im Sonnenlichte Alkali aus, das imstande ist, Phenolphthaleinlösung zu röten. Der Nachweis wurde für folgende Pflanzen erbracht: *Potamogeton lucens*, *P. natans*, *P. perfoliatus*, *P. crispus*, *Ceratophyllum demersum*, *Chara* sp., *Stratiotes aloides*, *Myriophyllum verticillatum*, *Vallisneria spiralis*, *Elodea canadensis*, *Riccia fluitans* und *Ranunculus aquatilis*.

Erklärung der Tafel.

Die Vergrößerung beträgt bei allen Figuren 167. Alle Figuren beziehen sich auf *Elodea canadensis*.

- Fig. 1. Stück der oberen Epidermis eines Blattes, das durch 14 Tage in einer sehr verdünnten Lösung ($0\cdot0066\%$) von Ferrosulfat der Junisonne ausgesetzt war. Die rostrote Farbe zeigt die Einlagerung des Eisenoxyds. Bei *a* zeigt das eingelagerte Eisenoxyd eine konzentrische Schichtung. In den Zellen der Mittelrippe (*m*) fehlt die Abscheidung des Eisens.
- Fig. 2. Stück eines Querschnittes desselben Blattes. Nur die Außenmembran der beiden Oberhäute zeigt die Eiseneinlagerung. Die beiden dunkleren Stellen *p*, *p*₁ in den einzelnen Zellen entsprechen dem Querschnitt der rostroten elliptischen Figuren in Fig. 1.
- Fig. 3. Stück eines Querschnittes desselben Blattes. Die Oberhautzellen der Mittelrippe oberhalb des Gefäßbündels (Mittelnerv) zeigen keine oder äußerst schwache Einlagerung des Eisens.